Über

Hydrochinon-Methylketon und seine Ätherderivate

und über die

Anwendung der Friedel-Craftsschen Synthese auf Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

von

Richard Behn

aus Bergedorf bei Hamburg.

Berlin.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)

Linienstrasse 158.

97

Dekan:
Prof. Dr. Geinitz.

Referent:
Prof. Dr. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

und

dem Andenken seines teuren Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Über Hydrochinon-Methylketon und seine Ätherderivate.

Die Chemie verdankt ihre schnelle Entwicklung nicht zum geringsten Teil der Auffindung einer Reihe von Reaktionen, die man unter dem Namen Kondensation zusammenfasst.

Durch die Chloraluminiummethode, welche Friedel und Crafts im Jahre 1877 entdeckte, wurde das Gebiet der Kondensation ausserordentlich erweitert, und jetzt nimmt die Synthese mittelst Aluminiumchlorid, wenigstens soweit es sich um die Mannigfaltigkeit der Anwendung handelt, den ersten Platz unter den zahlreichen Kondensationsmethoden ein.

So war denn unter anderem auch die Beschaffung des Materials für das interessante Studium der Ketone wesentlich durch diese Methode erleichtert worden. War anfangs die Ausbeute in den meisten Fällen keine besonders günstige, da durch die heftige Einwirkung des Aluminiumchlorides viel Harz gebildet wurde, so machte die Methode auch in dieser Richtung einen bedeutenden Fortschritt, als Claus und Wollner[1]) zeigten, dass bei der Darstellung des Methyl-p-Xylylketons aus Paraxylol und Acetylchlorid mittelst Aluminiumchlorid die Ausbeute erheblich verbessert wurde, wenn die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel für den Kohlenwasserstoff vorgenommen wurde.

Die Vorzüglichkeit dieses Verfahrens hat sich bei der grossen Zahl der seit jener Zeit dargestellten Ketone immer wieder bewährt, sodass dasselbe allgemeine Anwendung gefunden hat und die älteren Ketondarstellungsweisen, vor allem die der fettaromatischen, bis auf wenige Ausnahmen gänzlich verdrängt hat.

Bekanntlich lässt sich auch bei Phenoläthern mittelst Aluminiumchlorid und einem Säurechlorid leicht ein Kernwasserstoffatom durch einen Säurerest ersetzen. In einigen Fällen findet jedoch bei dieser Reaktion eine gleichzeitige Verseifung der entstandenen Phenolätherketone und Bildung unliebsamer Nebenprodukte durch das entstehende Chloralkyl statt. Diese Unannehmlichkeit zeigte sich auch bei der Darstellung der Ketone, deren nähere Untersuchung der Zweck meiner Arbeit ist, und ich habe es mir deshalb auch zur Aufgabe gemacht, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen die verseifende Wirkung des Aluminiumchlorides verhindert oder doch beschränkt wird.

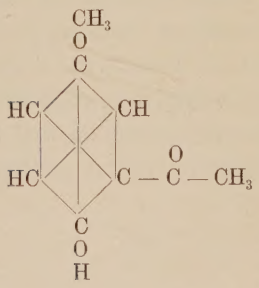
Die Verfolgung dieses Zieles führte mich zu einer Methode, nach welcher es gelingt, die Aluminiumchlorid-Synthese auf Phenole selbst mit sehr gutem Erfolg anzuwenden. Die Versuche, welche ich zur Prüfung der allgemeinen Anwendbarkeit dieses neuen Verfahrens angestellt habe, sind im zweiten Teil der Arbeit beschrieben.

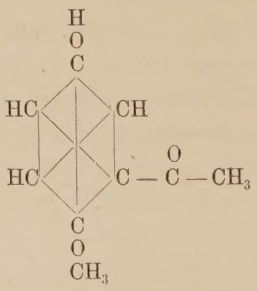
Es galt als allgemeine Regel, dass fettaromatische Ketone nicht durch Oxydation in die zugehörigen α-Ketoncarbonsäuren verwandelt werden könnten, bis Claus und Wollner[1]) zeigten, dass Methyl-p-Xylylketon unter bestimmten Bedingungen durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung in die p-Xylyl-α-Ketoncarbonsäure übergeführt wird. Aus der langen Reihe von Untersuchungen, die seit jener interessanten Entdeckung von Claus und seinen Schülern an fettaromatischen Ketonen vorge-

nommen sind, resultierte, dass nur solche fettaromatischen Ketone durch Permanganatlösung direkt zu den zugehörigen α-Ketoncarbonsäuren oxydiert werden könnten, deren Ketonbindung am Benzolkern sich in o-Stellung zu einem an denselben angelagerten Alkylrest befände[2]). Als nun Glücksmann[3]) zeigte, dass es nach einer scheinbar rein äusserlich abgeänderten Methode gelingt, fettaromatische Ketone, welche die genannte Bedingung nicht erfüllen, doch zu den Ketonsäuren zu oxydieren, musste die aufgestellte Regel allerdings ihre Allgemeinheit einbüssen. Glücksmann gab nicht, wie es sonst im Freiburger Laboratorium zufällig üblich war, die Permanganatlösung zu dem mit Ätznatronlösung versetzten Keton, sondern fügte Kaliumpermanganat- und Alkalilösung zusammen dem Keton bei. Diesem Umstande allein ist es, wie man jetzt weiss[4]), zuzuschreiben, dass die Oxydation bei den in o-Stellung nicht substituierten fettaromatischen Ketonen nur bis zur Bildung der Ketonsäure geführt wird.

Die Funktion anderer zur Ketonbindung fettaromatischer Methylketone in o-Stellung befindlicher Substituenten ist bis jetzt noch nicht in den Kreis dieser Betrachtungen gezogen worden. Methylketone der zweiwertigen Phenole und deren Äther liefern ein ausgezeichnetes Material, um die Funktion anderer Substituenten zu erforschen. Es wurde mir deshalb die Aufgabe zu teil, Untersuchungen über das schon von Nencki und Schmidt[5]) dargestellte Hydrochinonmethylketon und über dessen bis jetzt unbekannten Alkyläther indem genannten Sinne anzustellen.

Um auf einfache Weise zu dem Hydrochinon-Methylketon und seinem Alkyläther zu gelangen, kann man entweder zunächst Hydrochinon-Methylketon nach der Chlorzink-Eisessig-Methode von Nencki und Schmidt[5]) darstellen und dieses Keton mit Halogenalkyl und Kalihydrat veräthern, oder man kann Hydrochinonalkyläther mit Acetylchlorid und Chloraluminium behandeln und die gebildeten Alkoxyketone verseifen. Die Destillation von hydrochinoncarbonsaurem Calcium mit essigsaurem Calcium bietet zu wenig Aussicht auf einigermassen gute Ausbeuten, als dass ich versucht hätte, auf diesem Wege zu dem gewünschten Keton zu gelangen. Eine andere bequeme Darstellungsweise war bis dahin nicht bekannt, und weil die Chlorzink-Eisessig-Methode in diesem Fall ebenfalls keine guten Resultate liefert, habe ich versucht, die Ketone durch Acetylierung der Hydrochinonalkyläther darzustellen. In allen Fällen muss der Theorie nach dasselbe Hydrochinon-Methylketon oder dessen Alkyläther entstehen. Bei einem Hydrochinonmonoalkyläther-Methylketon hingegen ist das Auftreten von zwei Stellungsisomeren nicht ausgeschlossen.





Darstellung der Hydrochinonalkyläther.

Hydrochinondiäthyläther.

Im allgemeinen wurde die Darstellung dieses Äthers nach einer Vorschrift ausgeführt, wie Mühlhäuser[6]) sie für die Darstellung des Dimethyläthers gegeben hat. Die Löslichkeitsverhältnisse wichen jedoch von denen des Dimethyläthers ab und bieten eine bequeme Reinigungsmethode.

Hydrochinon wird, mit einem Überschuss von Bromäthyl und Kalihydrat in 96% Alkohol gelöst, 2—3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Um das Entweichen des Bromäthyls zu verhindern, ist es notwendig, eine 200 mm hohe Quecksilbersäule vorzulegen. Man trägt am besten die alkoholische Kalilauge in das Gemisch von alkoholischer Hydrochinonlösung und Bromäthyl ein. Hierdurch wird die Zersetzung des Hydrochinons durch das Kalihydrat nach Möglichkeit verhindert. Anfangs tritt eine Abscheidung grünglänzender Chinhydronkrystalle auf, nach einiger Zeit jedoch nimmt das Gemisch eine braune Farbe an. Die Reaktion tritt, wenn man anfangs nicht gelinde erwärmt, plötzlich ein, wodurch der Druck der Quecksilbersäule überwunden wird, und das Bromäthyl entweicht. Nach beendigter Reaktion destilliert man den grössten Teil des Alkohols ab und trägt das braune Produkt in kaltes Wasser ein. Der Äther fällt hierbei in glänzenden weissen Blättern aus und kann dann leicht durch Waschen mit kaltem Wasser auf dem Filter von Bromkalium und den Verunreinigungen getrennt werden. Den so gewonnenen Äther, der fast schon den angegebenen Schmelzpunkt hatte, unterwarf ich der trockenen Destillation, da es so

am besten gelingt, denselben vollkommen rein und trocken zu bekommen, was für die Weiterverarbeitung unbedingt nötig war. Der Äther siedet unzersetzt bei 228° (uncorr.) und erstarrt in der Vorlage zu einer glänzend weissen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt[7]) bei 72° (uncorr.) liegt. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löst sich die Substanz leicht, etwas schwerer in Petroläther und nicht in kaltem Wasser. Aus Alkohol krystallisiert der Hydrochinondiäthyläther in ausserordentlich grossen, farblosen, quadratischen Tafeln. Mit Wasserdampf ist er leicht flüchtig; es macht sich bei dieser Destillation sein anisähnlicher Geruch bemerkbar. Die Ausbeute beträgt bis zu 90% der berechneten Menge.

Hydrochinondimethyläther.

Dieser Äther wurde nach einer Vorschrift von Mühlhäuser[6]) dargestellt und zeigte genau die beschriebenen Eigenschaften und den Schmelzpunkt 56° (uncorr.).

Hydrochinonmonoäthyläther.

Hydrochinon wurde mit der für den Monoäthyläther berechneten Menge Bromäthyl und Kalihydrat erhitzt, und zwar unter denselben Bedingungen, wie zur Darstellung des Diäthyläthers. Das Reaktionsprodukt wurde vom Bromkalium abfiltriert und aus dem eingedampften Filtrat Hydrochinon und der Monoäthyläther mit warmer verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der in ziemlicher Menge entstandene Hydrochinondiäthyläther bleibt ungelöst zurück. Hydrochinon und der Monoäthyläther desselben fallen beim Ansäuern des braunen alkalischen Filtrates mit Salzsäure als braunes Öl zusammen aus. Es gelingt, aus dem bald festgewordenen Gemisch das

schwerer lösliche Hydrochinon von dem Äther durch kaltes Benzol zu trennen. In reinem Zustande schmilzt der Monoäthyläther übereinstimmend mit einer Angabe von Mühlhäuser[6]) bei 66° (uncorr.). Von Alkohol und Äther wird er leicht gelöst, schwerer von heissem Wasser, aus dem er in dünnen farblosen Blättchen krystallisiert.

Hydrochinonmonoäthylacetylester.

Die Acetylierung des Monoäthyläthers gelingt sehr gut durch vierstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid über freier Flamme. Aus der kalten Reaktionsmasse krystallisiert der gemischte Ester in dicken farblosen Prismen, die sich in Alkohol, Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff leicht lösen und bei 53° (uncorr.) schmelzen. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser fällt der Ester in weissen Nadeln aus. Durch Verseifen mit verdünnter Natronlauge in der Wärme wird der Monoäthyläther sehr leicht zurückgebildet.

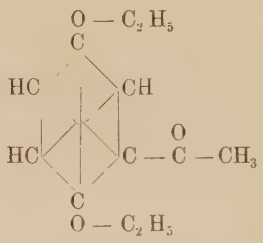
Elementaranalyse.

0,2309 g Substanz lieferten bei der Verbrennung
0,5635 g CO_2 = 0,1536 g C = 66,52 %
und
0,1419 g H_2O = 0,0158 g H = 6,84 %
für $C_{10}H_{12}O_3$

Berechnet	Gefunden
C = 66,66 %	66,52 %
H = 6,66 %	6,84 %

Hydrochinonmethylketon und seine Ätherderivate.

Die Theorie der Friedel-Craftsschen Aluminiumchloridmethode ist noch immer nicht soweit aufgeklärt, dass es möglich ist, berechnete Mengen von Aluminiumchlorid in Anwendung zu bringen. Durch diesen Umstand ist man gezwungen, für neue Synthesen, bei denen ein Überschuss des Kondensationsmittels schaden kann, die Menge, welche die besten Ausbeuten liefert, jedesmal empirisch zu bestimmen. Für die Darstellung des Ortho-allo-metadiäthoxy-Acetophenons,



ist die Claus-Wollnersche Methode mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel sehr gut anwendbar, da das Ausgangsmaterial leicht in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Nach einer Angabe von Elbs[8]) brachte ich zunächst gleich viel Aluminiumchlorid und Acetylchlorid in Anwendung, es zeigte sich jedoch, dass die Menge für die Darstellung dieses Ketons nicht ausreichte, und nach mehrfachen Versuchen konnte ich feststellen, dass $2^1/_2$ bis 3 Teile Chloraluminium und 1 Teil Hydrochinondiäthyläther die besten Resultate liefern. Hydrochinondiäthyläther und Acetylchlorid, von letzterem das Doppelte der berechneten Menge, werden in Schwefelkohlenstoff gelöst, durch einen Tropftrichter dem in einem Kolben mit

Schwefelkohlenstoff überschichteten fein gepulverten Aluminiumchlorid langsam unter Umschütteln zugegeben. Vollkommen trockene Reagentien und Apparate sind für das Gelingen der Reaktion selbstverständlich unbedingt notwendig.

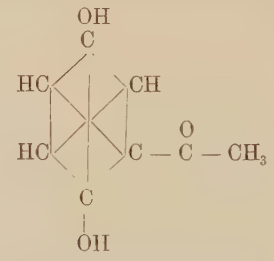
Mehr als 50 g Äther auf einmal zu verarbeiten, ist nicht vorteilhaft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich allmählich unter Salzsäureentwicklung und Abscheidung einer braunen zähflüssigen Aluminiumverbindung. Nach ungefähr einer Stunde hat die Salzsäureentwicklung aufgehört, ein Zeichen, dass die Reaktion beendet ist. Man giesst nun den Schwefelkohlenstoff von der Aluminiumverbindung ab, wäscht noch einige Male mit Schwefelkohlenstoff aus, um eventuell unveränderten Hydrochinonäther zu entfernen, und zersetzt dann die Aluminiumverbindung langsam und unter Kühlung mit Wasser. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die anorganische Substanz in Lösung gebracht.

Das entstandene braune Öl wird mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man oft erst nach längerem Stehen eine braune, von einem Öl durchtränkte Krystallmasse. Aus dieser Krystallmasse konnten vier Ketone isoliert werden. Zur Trennung wird zunächst Petroläther benutzt, welches Lösungsmittel in der Kälte einen Teil des Gemisches aufnimmt. Der Rückstand wird mit Petroläther erwärmt und von der heissen Lösung möglichst schnell auf dem Saugfilter getrennt. Diese Behandlung mit Petroläther wird solange fortgesetzt, bis keine Substanz mehr in Lösung geht.

A. Hydrochinon-Methylketon.

Wird der gelbbraune, in heissem Petroläther unlösliche Rückstand in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht, so scheiden sich beim Erkalten kleine gelbgrüne

Krystalle aus der Lösung ab, die constant bei 202° schmelzen. In Ätzalkalien löst sich die Substanz leicht mit dunkelgelber Farbe. Die alkalische Lösung zersetzt sich bald unter Braunfärbung. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung unveränderte Substanz, mit Eisenchlorid giebt die alkoholische und wässrige Lösung eine tiefblaue, bald schwarz werdende Färbung und mit Benzolchlorid und Natronlauge geschüttelt, entsteht ein Ester. Beweisen diese Eigenschaften zur Genüge die Anwesenheit von Hydroxyl, so zeigt andererseits das Entstehen eines Oxims mit Hydroxylamin, dass auch Karbonyl vorhanden ist. Die Annahme, dass Hydrochinon-Methylketon vorlag, das durch die verseifende Wirkung des Chloraluminiums aus dem zunächst gebildeten Hydrochinondiäthyläther-Methylketon entstanden war, wurde durch die Analyse und durch die vollkommene Übereinstimmung mit dem von Nencki und Schmidt mittelst Chlorzink und Eisessig dargestellten Chinacetophenon[5]) bestätigt.



Dieses o-a-m-Dioxyacetophenon löst sich leicht in heissem Alkohol, schwerer in Äther und in heissem Wasser. In Petroläther ist es selbst in der Wärme nicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Durch partielle oder totale Verätherung mit Bromäthyl und Kalihydrat entstehen aus dem mit Aluminiumchlorid oder mit Chlorzink und Eisessig dargestellten Hydrochinonmethylketon dieselben Äther, die bei der Aluminiumchlorid-Reaktion

selbst entstehen. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen.

0,2209 g Substanz ergaben:

0,5084 g CO_2 = 0,1387 g C = 62,78 %

und

0,1107 g H_2O = 0,0123 g H = 5,56 %

für $C_8 H_8 O_3$.

Berechnet	Gefunden
C = 63,15 %	62,78 %
H = 5,26 %	5,56 %

B. Diacetester des Hydrochinon-Methylketons.

Aus der vom o-a-m-Dioxyacetophenon heiss abfiltrierten Petrolätherlösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die, mehrmals aus heissem Petroläther umkrystallisiert, fast farblose Blätter bilden, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt. Trägt man diese Krystalle in verdünnte Alkalilösung ein, so entsteht schon in der Kälte eine gelbe Lösung, aus der Salzsäure das bei 202° schmelzende o-a-m-Dioxyacetophenon fällt. In der vom Niederschlag abfiltrierten Lösung konnte Essigsäure nachgewiesen werden. Die bei 90° schmelzenden Krystalle mussten also aus einem Acetylester bestehen, der bei der Ketonisierung aus dem Hydrochinonmethylketon durch überschüssiges Acetylchlorid entstanden war. Die Analyse stimmte sehr gut auf einen Diacetester.

Durch Acetylierung des Hydrochinonmethylketons musste derselbe Ester entstehen. Es wurde deshalb jenes Keton 3 Stunden lang mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid über freier Flamme erhitzt.

Aus der erkalteten Masse schieden sich Krystalle ab die aus heissem Petroläther umkrystallisiert wurden und den gewünschten Schmelzpunkt von 90° zeigten. Der

Ester löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in heissem Petroläther.

Gegen Natron- oder Kalilauge ist der Ester sehr unbeständig, verhält sich also in dieser Beziehung so wie der Hydrochinondiacetylester.

Verbrennung.

0,2328 g Substanz ergaben:

0,5206 g CO_2 = 0,1420 g C = 60,90%

und

0,1080 g H_2O = 0,0120 g H = 5,11%

für $C_{12}H_{12}O_5$.

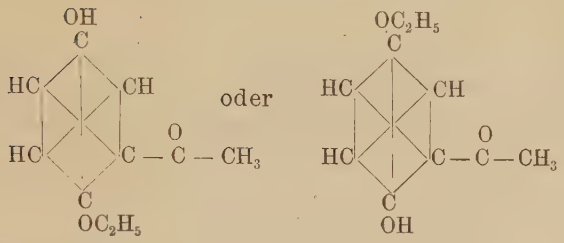
Berechnet	Gefunden
C = 61,01%	60,90%
H = 5,08%	5,11%

C. Hydrochinonmonoäthyläthermethylketon.

Wie schon erwähnt, löst sich ein Teil des ursprünglichen Ketongemisches in kaltem Petroläther. Der Verdunstungsrückstand dieser Lösung wird durch verdünnte kalte Natronlauge in zwei Teile geschieden, von denen der eine gelöst wird, der andere als langsam erstarrendes Öl zurückbleibt.

Durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Äther geht das Öl in denselben über. Beim Übersättigen der getrennten alkalischen Lösung mit Salzsäure entsteht ein flockiger hellgelber Niederschlag, der sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser schwer löst und aus Petroläther oder Alkohol in grossen gelben prismatischen Nadeln krystallisiert. Wie es sich der Löslichkeit in Alkalien wegen erwarten liess, ist der bei der Ketonisierung durch partielle Verseifung entstandene Körper als

o-Äthoxy-a-m-oxyacetophenon
oder als
o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon



anzusprechen

Ein Gemisch beider Ketone lag nicht vor, da auf keine Weise Krystalle mit verschiedenen Schmelzpunkten isoliert werden konnten, sie zeigten immer den constanten Schmelzpunkt 55° (uncorr.). Auch aus den Derivaten geht hervor, dass nur ein Monooxyketon entstanden ist. Das Keton ist sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig. Mit Hydroxylamin entsteht ein Oxim. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Ketons tief blau. Die Färbung ist beständiger als die beim o-a-m-Dioxyacetophenon auftretende. Beim partiellen Veräthern von o-a-m-Dioxyacetophenon mit Bromäthyl und Kalihydrat entsteht ebenfalls immer nur das beschriebene Monooxyketon. Eine Äthoxyl-Gruppe wird also leichter verseift und dementsprechend eine Hydroxylgruppe schwerer veräthert als die andere. Es ist dies sehr wahrscheinlich die zur Ketonbindung in O-Stellung befindliche Äthoxyl- respective Hydroxylgruppe.

Verbrennung.

0,2316 g Substanz ergaben:
0,5634 g CO_2 = 0,1537 g C = 66,36%
und
0,1420 g H_2O = 0,0158 g H = 6,81%
für $C_{10}H_{12}O_3$.

Berechnet	Gefunden
C = 66,66%	66,36%
H = 6,66%	6,81%

D. Ortho-a-m-diäthoxyacetophenon.

Die ätherische Lösung, welche von der bei C erwähnten alkalischen Flüssigkeit getrennt wurde, musste das o-a-m-Diäthoxyacetophenon enthalten, wenn dieses Keton überhaupt entstanden war.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung blieb ein braunes Öl zurück, das zum Teil bald erstarrte. Die krystallinische Masse wurde durch Aufstreichen auf eine poröse Thonscheibe von dem anhängenden Öl befreit, sodann in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht.

Aus der concentrierten alkoholischen Lösung scheidet sich das Keton in grossen, farblosen, prismatischen Gebilden ab, die bei 42° (uncorr.) schmelzen. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, dagegen nicht in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf ist das Keton sehr schwer flüchtig. Das Entstehen eines Oxims und das Ergebnis der Analyse liess keinen Zweifel darüber, dass das Keton das o-a-m-Diäthoxyacetophenon war.

Dasselbe Keton entsteht, wenn man o-a-m-Dioxyacetophenon mit Bromäthyl und Kalihydrat 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler erwärmt.

Verbrennung.

0,2138 g Substanz ergaben:

0,5380 g CO_2 = 0,1467 g C = 68,62%

und

0,1442 g H_2O = 0,0160 g H = 7,49%

für $C_{12}H_{16}O_3$.

Berechnet	Gefunden
C = 69,2%	68,62%
H = 7,7%	7,49%

Verseifung des o-a-m-Diäthoxyacetophenons.

Für die später beschriebenen Oxydationsversuche war es von Interesse, das dem erwähnten o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon isomere o-Äthoxy-a-m-oxyacetophenon darzustellen. Obgleich bei der Ketonisierung des Hydrochinondiäthyläthers immer nur ein Monooxyketon entstand, war die Bildung des isomeren Ketons durch Verseifung des bereits fertigen o-a-m-Diäthoxyacetophenons nicht ausgeschlossen. Es wurden deshalb folgende Versuche angestellt:

A. Verseifung mit Aluminiumchlorid.

Hartmann und Gatterman[9]) beobachteten zuerst die verseifende Wirkung des Aluminiumchlorides und benutzten dieselbe zu Verseifungen von Phenoläthern, Phenolätherketonen und Säureestern. Nach der Vorschrift der Entdecker dieser Reaktion wurde feingepulvertes Aluminiumchlorid in die Schwefelkohlenstofflösung des Ketons eingetragen und die Reaktion durch Erwärmen unterstützt. Nachdem die Reaktion beendigt war, wurde die Aluminiumverbindung zersetzt. Zur Trennung von unveränderter Substanz wurde die ätherische Lösung des entstandenen Produktes mit Natronlauge ausgeschüttelt. Der durch Ansäuern der alkalischen Lösung gewonnene Niederschlag bestand jedoch nur aus dem beschriebenen o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon, und dem Filtrat konnten ebenfalls nur geringe Mengen desselben Ketons durch Äther entzogen werden.

B. Verseifung mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor.

Das Keton wurde 24 Stunden lang mit einem Überschuss von rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die Flüssigkeit auf dem Dampfbade eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Durch Kochen mit Tierkohle konnte eine hellgelbe Lösung erhalten werden, die beim Verdunsten vollkommen reines Hydrochinonmethylketon hinterliess. Andere Produkte waren nicht zu isolieren. Es waren also beide Äthoxylgruppen verseift worden, ohne dass eine gleichzeitige Reduktion der Karbonylgruppe stattgefunden hatte.

Liess man Jodwasserstoff und Phosphor kürzere Zeit einwirken, so entstand neben unverändertem Keton wiederum nur das bekannte Monooxyketon.

Mono- und Dimethyläther des Hydrochinon-Methylketons.

Die Darstellung der Methylätherketone aus dem Hydrochinondimethyläther wurde genau so ausgeführt wie die Darstellung der beschriebenen Äthylätherketone. Es ist jedoch notwendig, auf einen Teil Hydrochinondimethyläther 3—$3^1/_2$ Teile Aluminiumchlorid in Anwendung zu bringen. Durch die verseifende Wirkung des Chloraluminiums entsteht wiederum

o-a-m-Dioxyacetophenon

und dessen Diacetester.

Ausserdem entstehen:

o-Oxy-a-m-methoxyacetophenon und
o-a-m-Dimethoxyacetophenon.

Die Trennung dieser Ketone gelingt ebenfalls auf die schon beschriebene Weise.

Es kam jedoch später nicht mehr darauf an, die Diacetylester zu isolieren, deshalb wurde das Gemisch der Ketone direkt mit Natronlauge und Äther ausgeschüttelt. Hierbei werden die Diacetylester zu Dioxyketonen verseift. Die Oxyketone lösen sich in der Natronlauge auf und können, nachdem sie durch Salzsäure ausgefällt sind, mittelst Petroläther von einander getrennt werden. Die Dialkoxyketone hingegen gehen in den Äther über.

o-Oxy-a-m-Methoxyacetophenon.

Dieses Keton ist dem entsprechenden monoäthylierten Keton sehr ähnlich, in kaltem Wasser ist es jedoch leichter löslich als jenes. Sein Schmelzpunkt liegt bei 51°. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen hellgelben Nadeln. Das Auftreten von Isomeren konnte auch hier nicht beobachtet werden.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte.

0,1735 g Substanz lieferten:

0,4082 g CO_2 = 0,1113 g C = 64,16%

und

0,0986 g H_2O = 0,0110 g H = 6,33%

für $C_9H_{10}O_3$

Berechnet	Gefunden
C = 65,06%	64,16%
H = 6,02%	6,33%

o-a-m-Dimethoxyacetophenon.

Durch Ausschütteln des Ketongemisches mit Natronlauge und Äther hinterblieb das o-a-m-Dimethoxyacetophenon beim Verdunsten des Äthers mit Hydrochinondimethyläther verunreinigt, als braunes Öl zurück. Im luftverdünnten Raume destilliert das Keton farblos über, doch scheint auch bei dieser Destillation eine teilweise Zersetzung stattzufinden, da das Destillat sich bald wieder braun färbt. Um vollkommen reines Keton zu erhalten, blieb deshalb nichts anderes übrig, als das Keton zunächst in sein Oxim zu verwandeln und dieses leicht zu reinigende Oxim durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in das Keton und in salzsaures Hydrooxylamin zu spalten. Auf diese Weise erhielt man ein hellgelbes Öl, das durch Kochen mit Tierkohle und Alkohol fast farblos beim Verdunsten des Alkohols zurückblieb. Selbst bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuumexsiccator bleibt das Keton ölig. In der Kältemischung erstarrt es zu einer weissen krystallinischen Masse, die jedoch schon bei Zimmertemperatur wieder schmilzt.

Verbrennung.

0,2315 g ergaben:

0,5642 g CO_2 = 0,1539 g C = 66,47%

und

0,1396 g H_2O = 0,0155 g H = 6,73%

für $C_{10}H_{12}O_3$

Berechnet	Gefunden
C = 66,66%	66,47%
H = 6,66%	6,73%

Versuche über Verhinderung der verseifenden Wirkung des Aluminiumchlorides bei der Synthese von Phenolätherketonen.

Die Ausbeute des mittelst der Chloraluminiummethode erhaltenen Ketongemisches war im allgemeinen eine befriedigende. Die o-a-m-Dialkoxyketone wurden jedoch meistens nur in geringen Mengen erhalten.

Da es mir darauf ankam, über grössere Mengen der letztgenannten Ketone verfügen zu können, habe ich verschiedene Versuche angestellt, um zu ermitteln, auf welche Weise die verseifende Wirkung des Chloraluminiums am besten zu verhindern ist.

Nimmt man weniger Chloraluminium als die $2^1/_2$fache Menge des angewandten Hydrochinonäthers, so erhält man allerdings kein oder nur wenig Dioxyketon, dafür aber auch viel unveränderten Äther. Es war also nicht vorteilhaft, die Menge des Chloraluminiums herabzusetzen.

Man konnte erwarten, dass durch starke Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff das gewünschte Resultat zu erreichen sei, doch habe ich, wie folgt, nachgewiesen, dass in diesem Fall die Verdünnung nicht den gewünschten Erfolg hat.

A. Mit Schwefelkohlenstoff.

Versuch I.

5 g Hydrochinondiäthyläther und 15 g Acetylchlorid, in 25 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden bei direktem Sonnenlicht langsam und unter Schütteln in einen Kolben getröpfelt, der 13 g gepulvertes Chloraluminium enthielt. Das Chloraluminium war mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff überschichtet. Die entstandene Aluminiumverbindung

wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die Trennung der Ketone wurde, wie früher beschrieben, ausgeführt. Es war hauptsächlich Dioxyketon und Monooxyketon, dagegen sehr wenig Diäthoxyketon entstanden. Unveränderter Äther war nicht zurückgeblieben.

Versuch II, III u. IV.

Die gleiche Menge Hydrochinonäther wurde unter denselben Bedingungen mit 100, darauf mit 150 ccm Schwefelkohlenstoff behandelt. Das Resultat war dasselbe mit der Ausnahme, dass wenig Hydrochinondiäthyläther unverändert geblieben war. Bei einer Verdünnung von 200 ccm war bedeutend mehr Hydrochinondiäthyläther unverändert geblieben, während die Ausbeute an Diäthoxyketon nicht merklich besser war.

Als dieselben Versuche zum zweiten Male im Schatten vorgenommen wurden, erhielt ich bedeutend mehr o-a-m-Diäthoxyacetophenon, und als die Kondensation unter Abschluss des Lichtes vorgenommen wurde, war aus 5 g Hydrochinondiäthyläther bei einer Verdünnung von 50 ccm Schwefelkohlenstoff vorwiegend o-a-m-Diäthoxyacetophenon entstanden. Hydrochinondiäthylather war nur wenig zurückgeblieben.

Die Versuche wurden mehrfach wiederholt und ergaben meistens dieselben Resultate. Durch Ausschluss des Lichtes wird also die verseifende Wirkung des Chloraluminiums bedeutend herabgesetzt.

Es kommt auch besonders darauf an, dass das Chloraluminium fein gepulvert ist. Gebraucht man diese Vorsicht, so ist es einerlei, ob man zu dem mit Schwefelkohlenstoff überschichteten Chloraluminium die Hydrochinonätherlösung und das Acetylchlorid tropfen lässt, oder ob man das Chloraluminium in das Reaktionsgemisch einträgt. Bei Anwendung von Petroläther als Verdünnungsmittel sind die Ausbeuten schlechter.

Trotz aller Vorsichtsmassregeln war mitunter sehr wenig Diäthoxyacetophenon entstanden, ohne dass der Grund dieses Misslingens ermittelt werden konnte. In Folge dessen habe ich versucht, auf andere Weise zu dem gewünschten Resultat zu gelangen.

B. Mit ätherischer Aluminiumchlorid-Lösung.

Der gewöhnliche Äthyläther bildet bekanntlich mit den Chloriden einiger Metalle, so auch mit Aluminiumchlorid krystallisierte Verbindungen.

Trägt man vollkommen reines Aluminiumchlorid unter Eiskühlung in wasser- und alkoholfreien Äther ein, so tritt eine heftige Reaktion auf und nach einiger Zeit scheiden sich farblose Krystalle ab, die sich im Überschuss des Äthers wieder lösen.

Es war von Interesse zu erfahren, ob diese additionelle Verbindung des Aluminiumchlorids mit dem Äther dieselben condensierenden Eigenschaften zeigt, die das Aluminiumchlorid selbst in so ausgedehnter Weise besitzt. Wenn das der Fall war, so konnte man hoffen, die ätherische Lösung für die Darstellung von Ketonen verwenden zu können.

Hauptsächlich für solche Körper, die sich nicht in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther lösen, dagegen in Äther löslich sind, müsste die Methode Vorteile bieten, aber auch in Fällen, wo z. B. die verseifende Wirkung des Chloraluminiums nicht herabzusetzen ist, könnte die ätherische Chloraluminiumlösung vielleicht mit Erfolg verwendet werden.

Der Grund, weshalb die verseifende Wirkung durch starke Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff nicht verhindert werden konnte, muss jedenfalls darin gesucht werden, dass die entstehende Aluminiumverbindung in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Mit dem neu hinzu-

kommenden Aluminiumchlorid entsteht eine harzige Masse, so dass trotz aller Verdünnung immer noch mehr Aluminiumchlorid vorhanden ist, als gerade zur Bildung der Aluminiumverbindung notwendig ist. Dieser Überschuss von Aluminiumchlorid, der in der zähflüssigen Aluminiumverbindung eingeschlossen ist, bewirkt dann die Verseifung. Viel besser würde offenbar die Reaktion zu leiten sein, wenn die ätherische Chloräluminiumlösung anwendbar wäre.

Diese Überlegungen veranlassten mich, die Versuche mit dem Hydrochinondiäthyläther zu beginnen.

Es wurden 25 g Aluminiumchlorid unter Eiskühlung vorsichtig in 40 ccm wasserfreien Äther eingetragen und dann die kalte Lösung mit einer Lösung von 10 g Hydrochinondiäthyläther und 7 g Acetylchlorid in 40 ccm wasserfreiem Äther versetzt.

Es trat schnell eine braune Färbung ein und die Temperatur stieg auf 35—40°. Eine Salzsäureentwicklung fand so gut wie garnicht statt, so dass der Versuch ungehindert im Zimmer vorgenommen werden konnte. Nachdem das Gemisch unter bisweiligem Umschütteln $^3/_4$ Stunden gestanden hatte und die Temperatur wieder bis auf die des Zimmers gesunken war, wurde der Inhalt des Kolbens vorsichtig auf Eiswasser gegossen.

Es fand eine lebhafte Zersetzung und Salzsäureentwicklung statt. Die rotbraune ätherische Schicht wurde unter Zugabe von noch etwas Äther im Scheidetrichter von der Aluminiumchloridlösung getrennt und sodann mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt.

Aus der alkalischen hellgelben Lösung fällte Salzsäure das schon beschriebene o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon, jedoch nur in geringer Menge.

Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein braunes Öl, das zum Teil bald erstarrte. Durch Aufstreichen auf eine poröse Thonplatte erhielt man eine

vollkommen weisse krystallinische Masse, die sich durch ihr Verhalten und ihren Schmelzpunkt als reines o-a-m-Diäthoxyacetophenon erweist. Die Ausbeute wird leider durch das als Nebenprodukt entstehende Öl ziemlich beeinträchtigt. Dieses Öl besteht jedenfalls aus äthylierten Diäthoxyacetophenonen, die durch das bei der Verseifung gebildete Chloräthyl unter Mitwirkung des Aluminiumchlorides entstehen. Die Bildung von o-a-m-Dioxyacetophenon konnte in keinem Falle beobachtet werden.

Wenn der Erfolg dieser neuen Methode auch nicht vollkommen der erwünschte war, so ist dieselbe wenigstens für diesen Fall immerhin vorteilhafter und bequemer als die mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel.

C. Mit Nitrobenzol.

Obgleich Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid eine Verbindung eingeht und somit eine Bedingung erfüllt, die für das Gelingen der Friedel-Craftsschen Reaktion notwendig zu sein scheint, gelingt es, wie Gattermann und Stockhausen[10]) gezeigt haben, dennoch nicht aus Nitrobenzol mittels Aluminiumchlorid und Acetylchlorid ein Nitroacetophenon darzustellen.

Die Verbindung von Nitrobenzol und Aluminiumchlorid wird durch Wasser leicht zersetzt, hierbei scheidet sich das Nitrobenzol unverändert ab[10]). In überschüssigem Nitrobenzol bleibt die Verbindung von Nitrobenzol und Aluminiumchlorid gelöst.

Das indifferente Verhalten des Nitrobenzol-Aluminiumchlorids gegen Acetylchlorid liess erwarten, dass der Nitrokohlenwasserstoff ein brauchbares Lösungs- und Verdünnungsmittel für die Darstellung von Ketonen nach der Friedel-Craftsschen Methode sei, umsomehr als sich, wie beschrieben, eine ätherische Aluminiumchloridlösung, die man ja auch als Lösung einer Äthyläther-Aluminium-

chloridverbindung in Äther auffassen kann, als brauchbar erwiesen hatte. Die Richtigkeit dieser Vermutung wurde durch das Resultat des folgenden Versuches bestätigt.

In 75 ccm reinem, mit Chlorcalcium getrocknetem Nitrobenzol wurden 10 g Hydrochinondiäthyläther gelöst. Zu der kalten Lösung wurde Acetylchlorid in geringem Überschuss und darauf in kleinen Portionen unter Umschütteln 25 g gepulvertes Aluminiumchlorid gegeben, so dass sich das Gemisch nur mässig erwärmte. Die Abscheidung einer Aluminiumdoppelverbindung fand nicht statt. Als die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte, wurde die dickflüssige braune Masse durch langsames Eingiessen in Eiswasser zersetzt und darauf kurze Zeit unter Zugabe von verdünnter Salzsäure erwärmt, um die anorganische Substanz vollkommen in Lösung zu bringen. Zur Trennung der anorganischen Bestandteile von den organischen wurde mit Äther ausgeschüttelt. Dieser ätherischen Lösung konnten durch verdünnte Natronlauge geringe Mengen des schon beschriebenen o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon entzogen werden. Da das o-a-m-Diäthoxyacetophenon mit Wasserdampf schwer flüchtig ist, wurde der von Äther befreite Rückstand zur Entfernung des Nitrobenzols der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und dann der Inhalt des Kolbens mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten das gewünschte Keton in sehr guter Ausbeute.

Es ist also somit die Brauchbarkeit des Nitrobenzols für den genannten Zweck festgestellt, und der Umstand, dass die sich sonst fest oder harzig abscheidende Aluminiumdoppelverbindung, bei der Verwendung von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel, gelöst bleibt, lässt dieses Lösungsmittel besonders dann für geeignet erscheinen, wenn es sich wie in dem vorliegenden Fall darum handelt, die verseifende Wirkung des Aluminiumchlorides zu vermindern.

Salze und Ester der Oxyketone.

o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon-Kalium.

Versetzt man die ätherische Lösung des Oxyketons mit der berechneten in 95%igem Alkohol gelösten Menge Kaliumhydroxyd, so fällt das Kalisalz in glänzenden goldgelben Blättchen aus.

Man bringt den Niederschlag auf ein Saugfilter, wäscht mit Äther aus und trocknet das Salz auf einer porösen Thonscheibe im Exsiccator. Es ist notwendig, möglichst schnell zu arbeiten, da das Salz schon durch die Feuchtigkeit und die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Aus Alkohol kann das Salz nicht umkrystallisiert werden.

Kalibestimmung.

0,3204 g Substanz ergab nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure:

$$0{,}1275 \text{ g } K_2SO_4 = 0{,}0572 \text{ g } K = 17{,}85\%$$

Berechnet	Gefunden
17,88% K	17,85% K

Das ebenfalls in gelben Blättchen ausfallende Kaliumsalz des o-a-m-Dioxyacetophenons zersetzt sich, ehe es gelingt, dasselbe zu trocknen, so dass von einer Kalibestimmung abgesehen werden musste.

Benzoylester des o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenons.

Der Ester entsteht leicht, wenn man das Keton nach der Methode von Schotten-Baumann mit der berechneten Menge Kalihydrat und Benzoylchlorid in wässeriger Lösung schüttelt. Hierbei scheidet sich sofort ein dickflüssiges Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrt. Durch

Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weisse Blättchen, die bei 77° schmelzen und sich leicht in Äther und Benzol, nicht in kaltem Petroläther lösen. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird der Ester verseift.

Verbrennung.

0,2905 g Substanz:

0,7663 g CO_2 = 0,2090 g C = 72,28%

und

0,1548 g H_2O = 0,0172 g H = 5,92%

für $C_{17}H_{16}O_4$.

Berechnet	Gefunden
C = 71,83%	72,28%
H = 5,63%	5,92%

Acetylester des o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenons.

Das Keton wurde mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen und die entstandene Essigsäure mit Natriumcarbonat neutralisiert. Durch Kochen der abgeschiedenen festen Substanz mit Tierkohle in Alkohol erhielt man eine farblose Lösung, aus der beim Verdünnen mit Wasser farblose prismatische Nadeln ausfielen. Die getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 64°. Im Gegensatz zu dem zugehörigen Oxyketon ist der Acetylester in kaltem Petroläther sehr schwer löslich. Warme Alkalilauge verseift den Ester leicht.

Verbrennung.

0,3210 g Substanz:

0,7524 g CO_2 = 0,2052 g C = 63,94%

und

0,2196 g H_2O = 0,0244 g H = 7,6%

für $C_{12}H_{16}O_4$.

Berechnet	Gefunden
C = 64,29%	63,94%
H = 7,14%	7,6%

Dibenzoylester des o-a-m-Dioxyacetophenons.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit der alkalischen Lösungen des o-a-m-Dioxyacetophenons ist es nicht vorteilhaft, den Dibenzoylester dieses Ketons nach der Methode von Schotten-Baumann darzustellen.

Man erhält den Ester sehr leicht, wenn man das Keton eine Stunde lang mit einem Überschuss von Benzoylchlorid nahezu bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Aus einem Gemisch von Alkohol und Äther zu gleichen Teilen krystallisiert das Reaktionsprodukt in kleinen weissen Krystallen, die constant bei 114° schmelzen. In Petroläther ist der Ester fast unlöslich, dagegen löst er sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Seine Löslichkeit in Benzol kann zur Trennung von unverändert gebliebenem Dioxyacetophenon benutzt werden. Gegen kalte verdünnte Natronlauge ist der Ester ziemlich beständig.

Verbrennung.

0,2325 g Substanz:

0,6224 g CO_2 = 0,1697 g C = 73,01%

und

0,0979 g H_2O = 0,0109 g H = 4,68%

für $C_{22}H_{16}O_5$.

Berechnet	Gefunden
C = 73,33%	73,01%
H = 4,44%	4,68%

Oxime.

Mit wenigen Ausnahmen bilden alle Ketone mit Hydroxylamin unter Wasseraustritt Kondensationsprodukte, die man Oxime nennt.

Die Monoketone lassen sich einteilen in:

A. Ketone der Fettreihe,
   1. symmetrische,
   2. asymmetrische;

B. gemischt fettaromatische Ketone;

C. rein aromatische Ketone,
   1. symmetrische,
   2. asymmetrische.

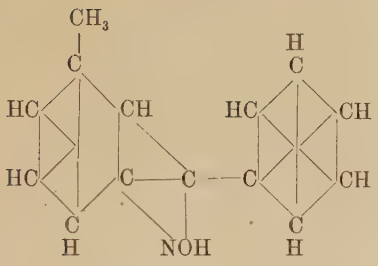
Während einige Ketone der Gruppe B. und C., wie zum Beispiel Mesitylpalmitylketon[11]) und Mesitylphenylketon keine Oxime bilden, ist bei einigen Ketonen der Gruppe C. 2. die Bildung von zwei isomeren Oximen aus ein und demselben Keton beobachtet worden.

Diese Thatsache beruht nach der Ansicht der Stereochemiker auf der verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome, wie sie zum Beispiel durch folgende Formeln wiedergegeben wird:

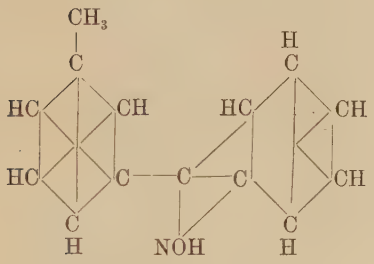
$$\begin{array}{l} C_6H_5\,CH_3\,\underset{\underset{\displaystyle N\,OH}{\|}}{C}\,C_6H_5 \end{array} \quad \text{und}$$

$$\begin{array}{r} C_6H_5\,CH_3\,\underset{\underset{\displaystyle HO\text{-}N}{\|}}{C}\,C_6H_5 \end{array}$$

Nach Claus[12]) hingegen ist das Auftreten der Isomeren durch Bindungsverhältnisse folgender Art zu erklären.



und

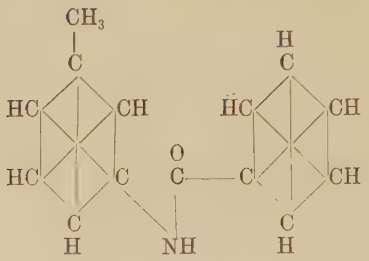


Durch diese Art der Bindung wird es verständlich, weshalb bei der Beckmannschen Umlagerung, das ist die Verwandlung der Oxime in die ihnen isomeren Säureamide, zwei verschiedene Säureamide entstehen, während diese Reaktionen nach den stereochemischen Formeln unverständlich sind.

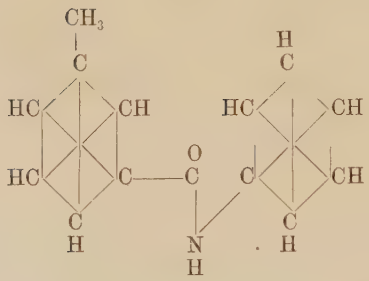
Nach der Theorie von Claus bleiben bei der Umlagerung die beiden Bindungen des Stickstoffatoms mit dem mittelständigen Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom des Sechsringes unverändert, während die hexarche Bindung, im ersten Fall im Toluidinkern, im zweiten im Anilinkern, wieder hergestellt wird und zwar durch die Lösung der vorher durch das Carbonylkohlenstoffatom gebundenen Valenzen.

Wie es der Wirklichkeit entspricht, entsteht dann im ersten Fall ein Benzoësäuretoluid, im zweiten ein Toluylsäureanilid.

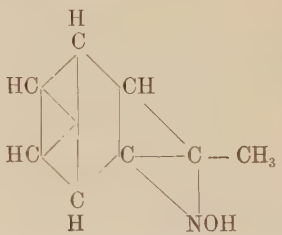
I



II



Wie leicht zu ersehen ist, ist nach der Ketoximformel von Claus für die Oxime der fettaromatischen Ketone immer nur je eine Form möglich,



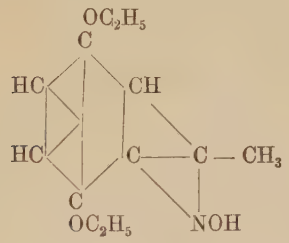
während nach der Hypothese der Stereochemie des Stickstoffs auch in diesem Falle das Auftreten der Isomeren nicht ausgeschlossen wäre.

Durch die Untersuchungen von Claus[13]) ist nun festgestellt worden, dass aus ein und demselben fettaromatischen

Keton weder isomere Oxime, noch deren Umlagerungsprodukte entstehen, und dass dieses Verhalten der Ketone im Gegensatz zu der Meinung Van 't Hoffs[14]) unabhängig von der Grösse des fetten Ketonrestes ist.

Die Ketoxime, welche zur Charakterisierung des Hydrochinonmethylketons und dessen Alkyläthern von mir dargestellt und im Folgenden beschrieben sind, bilden, wie es die Theorie der Oxime von Claus verlangt, keine Isomeren.

o-m-Diäthoxyacetophenonoxim.



Das o-a-m-Diäthoxyacetophenon (1 g) wurde in Alkohol gelöst und mit der konzentrierten wässerigen Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und der konzentrierten wässerigen Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd versetzt.

Wenn sich bei dem Zusatz der wässerigen Lösungen Keton ausgeschieden hatte, wurde soviel Alkohol zugegeben, dass eine klare Flüssigkeit entstand. Nach 5 bis 6stündigem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde der Inhalt des Kolbens in kaltes Wasser gegossen. Hierbei fiel das Oxim als weisser voluminöser Niederschlag aus.

Die Schwerlöslichkeit des Oxims in Petroläther wurde dazu benutzt, um unverändert gebliebenes Keton zu entfernen, es war jedoch kein Keton mehr vorhanden. In verdünnter Natronlauge, Alkohol und Äther löst sich das

Oxim leicht. Aus Alkohol krystallisiert es in konzentrisch angeordneten weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 94° (uncorr.) zeigen.

Stickstoffbestimmung.

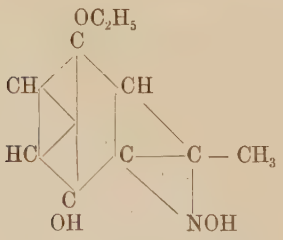
Angewandte Substanz	(S) =	0,3302 g
Volumen	(V) =	18,7 ccm
Barometerstand	(b) =	730 mm
Temperatur	(t) =	11°
Tension des Wasserdampfes	(f) =	9,8

Hieraus berechnet sich nach der Formel

$$N \text{ in Proc.} = \frac{100}{S} \cdot \frac{V\,(b - f)}{760\,(1 + 0{,}00367\,.\,t)} \cdot 0{,}0012562 = 6{,}48\,\%.$$

Berechnet	Gefunden
6,28%	6,48%

o-Oxy-m-äthoxyacetophenonoxim.



Die Darstellung dieses Oxims unterscheidet sich von der soeben beschriebenen nur dadurch, dass man bei der Berechnung der nötigen Menge Kalihydrat die Oxygruppe zu berücksichtigen hat, also ein Molekül Kaliumhydroxyd mehr anwenden muss.

Nach dem Neutralisieren des in Wasser gegossenen Reaktionsproduktes scheidet sich das Oxim als hellgelber Niederschlag aus. Das Oxim löst sich in Alkohol, Äther

und in verdünnter Natronlauge, dagegen ist es in Petroläther unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine blaue Färbung. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Oxim grosse hellgelbe prismatische Nadeln, die constant bei 151° (uncorr.) schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,3003 g Substanz lieferten

$V = 19{,}3 \quad t = 10^0 \quad b = 730 \quad f = 9{,}1$

$$N \text{ in Proc.} = \frac{100}{S} \cdot \frac{V\,(b - f)}{760\,(1 + 0{,}00367 \,.\, t)} \cdot 0{,}0012562 = 7{,}39\,\%.$$

Berechnet	Gefunden
7,17%	7,39%

o-m-Dimethoxyacetophenonoxim.

Aus seiner Benzollösung krystallisiert dieses Ketoxim in sehr grossen farblosen würfelähnlichen Krystallen, die die Eigentümlichkeit haben, sich leicht in kleinere Krystalle zu spalten. Die Löslichkeitsverhältnisse des Oxims sind dieselben, wie die der schon beschriebenen Oxime, es schmilzt bei 114° (uncorrig.).

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	(S) = 0,2242 g
Volumen	(V) = 14,8 ccm
Barometerstand	(b) = 732 mm
Temperatur	(t) = 12°
Tension des Wasserdampfes bei t°	(f) = 10,457

Hieraus berechnet sich nach der Formel

$$N \text{ in Proc.} = \frac{100}{S} \cdot \frac{V\,(b - f)}{760\,(1 + 0{,}00367 \,.\, t)} \cdot 0{,}0012562 = 7{,}54\,\%.$$

Berechnet	Gefunden
7,18%	7,54%

o-Oxy-m-methoxyacetophenonoxim.

Dieses Oxim krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 114° (uncorr.) schmelzen. Es verhält sich sonst genau so wie das schon beschriebene o-Oxy-m-äthoxyacetophenonoxim.

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	(S) = 0,2114 g
Volumen	(V) = 15,2 ccm
Barometerstand	(b) = 732 mm
Temperatur	(t) = 14°
Tension des Wasserdampfes bei t°	(f) = 11,908

Hieraus berechnet sich nach der Formel

$$N \text{ in Proc.} = \frac{100}{S} \cdot \frac{V\,(b - f)}{760\,(1 + 0{,}00367\,.\,t)} \cdot 0{,}0012562 = 8{,}14\,\%.$$

Berechnet	Gefunden
7,73%	8,14%

Verbrennung.

0,1757 g Substanz:

0,3844 g CO_2 = 0,1048 g C = 59,66%

und

0,1020 g H_2O = 0,0113 g H = 6,45%

für $C_9H_{11}O_3N$.

Berechnet	Gefunden
C = 59,66%	59,66%
H = 6,07%	6,45%

o-m-Dioxyacetophenonoxim.

Infolge der Unbeständigkeit der alkalischen Lösung des o-m-Dioxyacetophenons gelingt es nicht, das Oxim dieses Ketons auf die gewöhnliche Weise darzustellen.

Die alkoholische Lösung des Ketons wurde mit einem Überschuss der konzentrierten wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat versetzt. Diese Lösung blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wurde dann eingedampft und mit Äther extrahiert. Aus Alkohol krystallisiert das mit Tierkohle entfärbte Oxim in grossen, fast farblosen prismatischen Krystallen, die bei 151° (uncorr.) schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. In Petroläther ist das Oxim unlöslich, seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Die schon beschriebenen, mittelst Kaliumhydroxydlösung dargestellten Oxime könnten auch auf dieselbe Weise erhalten werden wie das o-m-Dioxyacetophenonoxim, ohne dass hierbei jemals ein Oxim entstand, das andere Eigenschaften hatte als die schon beschriebenen. Alle Oxime dieser Reihe zeichnen sich durch ihre grosse Haltbarkeit und Krystallisationsfähigkeit aus und sind deshalb besonders dazu geeignet, das Auftreten respective das Nichtauftreten isomerer Formen zu beobachten. Durch Erwärmen in Salzsäure auf dem Wasserbade werden sie in Keton und Hydroxylaminchlorhydrat gespalten.

Eine Stickstoffbestimmung des o-m-Diäthoxyacetophenonoxims gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz	(S) = 0,1502 g
Volumen	(V) = 11,0 ccm
Barometerstand	(b) = 732 mm
Temperatur	(t) = 11°
Tension des Wasserdampfes bei t°	(f) = 9,792

Hieraus berechnet sich nach der Formel

$$N \text{ in Proc.} = \frac{100}{S} \cdot \frac{V\,(b - f)}{760\,(1 + 0{,}00367 \,.\, t)} \cdot 0{,}0012562 = 8{,}41\ \%.$$

Berechnet	Gefunden
8,38%	8,41%

Versuche über die Oxydation der Oxyketone und ihrer Acetylester.

Das dem Hydrochinon-Methylketon isomere Resorcinmethylketon kann, wie Wechsler[15]), Gregor[16]) und ebenfalls Nencki und Schmidt[17]) gezeigt haben, durch Oxydation weder in eine zugehörige Ketonsäure noch in eine Dioxybenzoësäure übergeführt werden.

Genau so verhält sich auch das Hydrochinonmethylketon und sein Monoäthyläther, das o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon.

Beide Oxyketone werden durch alkalische oder saure Kaliumpermanganatlösung entweder nicht angegriffen oder die Oxydation verläuft so, dass der aromatische Rest vollkommen zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird, während aus dem Acetylrest Essigsäure entsteht.

Es verhalten sich also diese Phenolketone Kaliumpermanganat gegenüber ähnlich so wie die Kresole.

Die Acetylester der Kresole können durch Oxydation in Phenolcarbonsäuren übergeführt werden. Es wurde deshalb versucht, auch die Acetylester der genannten Phenolketone zu oxydieren.

Oxydation der Oxyketone.

I. In alkalischer Permanganatlösung.

1. Hydrochinonmethylketon. Um dieses Keton in die zugehörige α-Ketoncarbonsäure überzuführen, wurden 5 g desselben in 500 ccm Wasser suspendiert und bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Oxydationsgemisch versetzt, das aus der berechneten Menge Kaliumpermanganat, 12 g Kalihydrat und 500 ccm Wasser be-

stand. Der Vorsicht wegen liess ich das Oxydationsgemisch tropfenweise durch einen Hahntrichter zu dem in Wasser suspendierten Keton fallen. Beim Schütteln trat jedesmal sofort Entfärbung und Abscheidung von Braunstein ein. Nach Beendigung der Oxydation wurde in die vom Braunstein abfiltrierte braune Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, um die überschüssige Kalilauge zu neutralisieren. Hierauf schied sich nach längerem Stehen unverändertes Hydrochinonmethylketon ab. Das von dem Keton getrennte Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein braunes sauer riechendes Harz. Dieses Harz wurde mit Natriumcarbonatlösung versetzt und dann filtriert.

In dem Filtrat konnte nur Essigsäure nachgewiesen werden und aus dem Harz war ausser Hydrochinonmethylketon keine einheitliche Substanz zu isolieren. Oxydationsversuche mit stärkerer Verdünnung und bei einer Temperatur, die 0^0 nicht überstieg, hatten dasselbe Resultat.

2. o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon. Die Oxydation dieses Ketons wurde auf dieselbe Weise ausgeführt wie beim Hydrochinon-Methylketon. Die Versuche hatten denselben negativen Erfolg.

II. In essigsaurer Permanganatlösung.

1. Hydrochinonmethylketon. 5 g Keton wurden in 500 ccm heissem, mit Essigsäure angesäuertem Wasser aufgelöst. Die kalte Flüssigkeit wurde mit einer wässerigen Lösung von Permanganat in kleinen Portionen versetzt, unter Zugabe von so viel Essigsäure, dass die Flüssigkeit schwach sauer blieb. Das Permanganat entsprach der für die Entstehung einer o-a-m-Dioxyphenylglyoxylsäure erforderlichen Menge.

Nachdem die Oxydation beendigt war, wurde die

Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann kurze Zeit erwärmt und vom Braunstein abfiltriert. Dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat wurden die organischen Bestandteile durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Der braune harzige Verdunstungsrückstand wurde mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, hierbei schied sich eine nicht saure harzige Substanz und unverändertes Hydrochinonmethylketon ab. Das Filtrat wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess ein braunes Harz, dessen weitere Reinigung nicht gelang.

2. o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon. Bei dem Versuch, dieses Keton auf die gleiche Weise in eine Ketonsäure überzuführen, konnte ebenfalls keine aromatische Säure erhalten werden.

Oxydation der Acetylester der Oxyketone.

Die Oxydation der Acetylester in alkalischer Lösung zu versuchen, hatte keinen Zweck, da die Ester gegen Alkali sehr unbeständig sind. In saurer Lösung wurde der Versuch, diese Ester zu oxydieren, so ausgeführt, wie es bei der Oxydation des Hydrochinonmethylketons in essigsaurer Lösung beschrieben ist. Weder das Diacetylhydrochinonmethylketon, noch das o-Acetoxy-a-m-äthoxyacetophenon lieferte bei der Oxydation eine aromatische Säure.

Oxydation des o-a-m-Diäthoxyacetophenons.

Es werden 10 g o-a-m-Diäthoxyacetophenon mit 250 ccm Wasser auf 80° erwärmt und dann das ölig gewordene Keton durch Schütteln möglichst fein vertheilt. Das Oxydationsgemisch, bestehend aus 17 g Kaliumpermanganat, 6 g Kalihydrat und 250 ccm Wasser, wird

ebenfalls auf 80° erwärmt und unter fortwährendem Umschütteln in 5—6 Portionen dem Keton zugegeben.

Die Entfärbung des Permanganats tritt ziemlich rasch ein und nach ungefähr einer Viertelstunde ist die Oxydation beendigt.

In dem Filtrat des Oxydationsproduktes erzeugt Salzsäure eine gelblichweisse, milchige Ausscheidung. Lässt man das angesäuerte Filtrat stehen, so krystallisiert die organische Säure und etwas unverändertes Keton in schönen, fast weissen Büscheln aus. Kühlt man das angesäuerte Filtrat ab und schüttelt, so scheidet sich die Säure sofort flockig aus.

Wenn man die Vorsicht gebraucht, die Ausscheidung der Säure durch Aussalzen mit Kochsalz zu vervollständigen, lohnt es sich kaum der Mühe, das Filtrat mit Äther auszuschütteln.

Die auf dem Filter gesammelte Säure löst man in konzentrierter Natriumcarbonatlösung auf, um sie auf diese Weise von unangegriffenem Keton zu trennen. Man kühlt die Lösung gut ab und filtriert erst dann, da das Keton leicht ölig bleibt.

Die wiederum durch Salzsäure abgeschiedene Säure wird auf einer Thonscheibe im Exsiccator getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert.

Aus der Benzollösung scheidet sich beim Erkalten die reine o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure in hellgelben Prismen ab, die beim Trocknen ihre Durchsichtigkeit verlieren und scharf bei 110° (uncorr.) schmelzen.

In Alkohol, Äther und in heissem Benzol löst sich die Säure leicht, ziemlich schwer dagegen in kaltem Wasser.

Mit Thiophen und konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine kirschrote Färbung.

Beim Erwärmen der Säure über ihren Schmelzpunkt tritt Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung ein.

Aus 10 g Keton konnten 7—8 g Ketonsäure gewonnen werden, und es blieb für die Grösse der Ausbeute einerlei, ob nach der Glücksmannschen Methode oxydiert wurde, oder ob die Lösung des Permanganats zu dem Gemisch von Keton und Kalilauge gegeben wurde.

Merkwürdigerweise war bei diesen Oxydationen niemals eine aromatische Carbonsäure entstanden, obgleich man erwarten musste, dass dieselbe wegen des überschüssigen Oxydationsmittels und des unverändert gebliebenen Ketons entstehen würde.

Verbrennung.

0,2140 g Substanz:

0,4720 g CO_2 = 0,1287 g C = 60,14%

und

0,1160 g H_2O = 0,0129 g H = 6,02%

für $C_{12}H_{14}O_5$.

Berechnet	Gefunden
C = 60,50%	60,14%
H = 5,88%	6,02%

Silbersalz
der o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure.

Das Silbersalz der Säure fällt beim Versetzen der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat als weisser Niederschlag aus. Am Licht bräunt sich das Salz langsam.

Silberbestimmung.

0,3305 g Substanz ergab nach dem Glühen:

0,1038 g Ag für $C_{12}H_{13}O_5Ag$.

Berechnet	Gefunden
31,30% Ag	31,4%

o-a-m-Dimethoxyphenylglyoxylsäure.

Die Darstellung dieser Säure wurde genau so ausgeführt, wie es bei der Darstellung der o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure beschrieben ist. Es ist notwendig, die Säure aus der wässerigen Lösung mit Äther zu extrahieren, da die Säure in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die Ketonsäure schmilzt bei 103° (uncorr.) und krystallisiert aus Benzol in schönen, gelben Tafeln. Im übrigen verhält sich diese Ketonsäure genau so wie die beschriebene Diäthoxyphenylglyoxylsäure.

Verbrennung.

0,3021 g Substanz:

0,6290 g CO_2 = 0,1715 g C = 56,77%

und

0,1333 g H_2O = 0,0148 g H = 4,9%

für $C_{10}H_{10}O_5$.

Berechnet	Gefunden
C = 57,14%	56,77%
H = 4,76%	4,9 %

Oxydation der o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure.

Bei der Oxydation des o-a-m-Diäthoxyacetophenons war beobachtet worden, dass die entstandene Ketonsäure durch den Überschuss des Oxydationsmittels nicht zu o-a-m-Diäthoxybenzoësäure weiter oxydiert wird.

Um das Verhalten der Ketonsäure genauer festzustellen, wurde folgender Versuch ausgeführt.

Es wurden 5 g der Ketonsäure in 500 ccm verdünnter Natronlauge aufgelöst und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Die Menge des Permanganats war für die Entstehung einer Diäthoxybenzoësäure berechnet. Das Gemisch entfärbte

sich in der Kälte ausserordentlich langsam. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt und der Äther wurde auf dem Wasserbade verjagt. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol konnte unveränderte Ketonsäure, aber keine Spur einer anderen aromatischen Säure nachgewiesen werden.

Da die unbekannte o-a-m-Diäthoxybenzoësäure in Äther unlöslich sein konnte, wurde die von der ätherischen Schicht getrennte Flüssigkeit auf dem Dampfbade eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Auch hierbei erhielt man nur etwas Ketonsäure. Der Versuch beweist, dass die o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sehr beständig ist, und dass die Säure vollkommen zerstört wird, wenn sie überhaupt durch das Oxydationsmittel angegriffen wird.

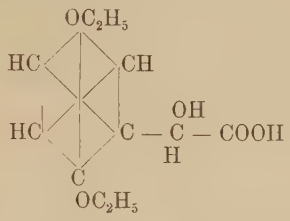
Reduktion der o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure.

In die Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge wird ein Überschuss von 5%igem Natriumamalgam eingetragen. Nach ungefähr 24 Stunden filtriert man die vom Quecksilber abgehobene farblos gewordene Flüssigkeit ab. Beim Ansäuren des Filtrates entsteht eine milchige Trübung, die durch Schütteln mit Äther verschwindet.

Der Ätherrückstand, eine fast weisse ölige Masse, erstarrte beim Reiben mit einem Glasstabe. Die Substanz löste sich mit Zurücklassung eines ganz geringen Restes in Natriumcarbonatlösung auf.

Das Filtrat dieser Lösung wurde wieder mit Salzsäure angesäuert und mit Äther geschüttelt. Aus dem durch heisses Benzol in Lösung gebrachten Rückstand des

ätherischen Auszuges krystallisierten feine weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt 113° (uncorr.) durch Umkrystallisieren nicht mehr geändert wurde. Die o-a-m-Diäthoxyphenylglycolsäure



löst sich ausser in Benzol auch in Alkohol, Äther und in heissem Wasser. Alkalische Permanganatlösung oxydiert die Glycolsäure leicht zu o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure. Die Natrium- und Kaliumsalzlösungen sind im Gegensatz zu den entsprechenden gelben Lösungen der Ketonsäure vollkommen farblos.

Verbrennung.

0,2242 g Substanz:

0,4917 g CO_2 = 0,1341 g C = 59,81%

und

0,1395 g H_2O = 0,0155 g H = 6,91%

für $C_{12}H_{16}O_5$.

Berechnet	Gefunden
C = 60,00%	59,81%
H = 6,66%	6,91%

Das Silbersalz der Glycolsäure, erhalten durch Versetzen der Natriumsalzlösung mit Silbernitratlösung, bildet ein weisses Pulver, das sich langsam dunkel färbt.

Silberbestimmung.

0,2554 g Substanz ergab nach dem Glühen:

0,0786 g Ag für $C_{12}H_{15}O_5$ Ag.

Berechnet	Gefunden
31,12% Ag	30,78%

o-a-m-Dimethoxyphenylglycolsäure.

Aus Benzol scheidet sich diese Säure in kleinen Blättchen aus, die bei 108° (uncorr.) schmelzen. In ihren übrigen Eigenschaften weicht sie von der Diäthoxyphenylglycolsäurre nicht ab.

Verbrennung.

0,325 g Substanz:

0,6696 g CO_2 = 0,1826 g C = 56,18%

und

0,1710 g H_2O = 0,0190 g H = 5,85%

für $C_{10}H_{12}O_5$.

Berechnet	Gefunden
C = 56,60%	56,18%
H = 5,66%	5,85%

o-a-m-Diäthoxybenzaldehyd

und

o-a-m-Dimethoxybenzaldehyd.

Die α-Ketoncarbonsäuren zersetzen sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, indem sie Kohlensäure abgeben und einen Aldehyd bilden. Auch die von mir dargestellten beiden Ketonsäuren zeigen dieses Verhalten.

Der Reindarstellung der auf diese Weise gebildeten Aldehyde legten sich grosse Schwierigkeiten in den Weg, da es nicht gelingen wollte, die immer als Nebenprodukt entstehenden Harze zu entfernen. Inzwischen hatte Bouvault[18]) eine sehr schöne Methode, Aldehyde aus α-Ketoncarbonsäuren darzustellen, veröffentlicht.

Die Methode soll hier kurz wiedergegeben werden.

Die α-Ketoncarbonsäure wird mit einem Überschuss von Anilin bis zum Sieden des letzteren erhitzt. Dabei entweicht Kohlensäure und Wasser und es entsteht nach folgender Gleichung:

$$R - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - COOH + C_6H_5NH_2 =$$

$$R - \overset{H}{\underset{}{C}} = NC_6H_5 + H_2O + CO_2$$

ein Phenylimid.

Das Reaktionsgemisch wird nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei zersetzt sich das Phenylimid nach folgender Gleichung:

$$R - \overset{H}{C} = NC_6H_5 + H_2O = R - \overset{H}{C} = O + C_6H_5NH_2.$$

Das Anilin bleibt dann beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser als schwefelsaures Anilin in Lösung. Der Aldehyd wird der Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen und durch Umkrystallisieren gereinigt. Sowohl der o-a-m-Diäthoxybenzaldehyd, als auch der entsprechende Dimethyläther ist bekannt. Ersterer ist von Hantsch[19]) durch Veräthern des o-Oxy-a-m-äthoxybenzaldehyds dargestellt worden. Der Aldehyd bildet nach der Angabe von Hantsch feine weisse Nadeln, die sich in heissem Wasser, Alkohol und Äther lösen und bei 60° schmelzen. Der von Tiemann und Müller[20]) ebenfalls durch Veräthern von o-Oxy-a-m-methoxybenzaldehyd dargestellte Aldehyd schmilzt bei 51°.

Die von mir nach der Methode von Bouvault[3]) erhaltenen Aldehyde stimmen mit diesen Angaben vollkommen überein.

Oxim der o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure.

Die Ketonsäuren bilden mit Hydroxylamin Oximsäuren. Um das Oxim der o-a-m-Diäthoxyphenylglyoxylsäure darzustellen, wurde das Natriumsalz der Säure in wenig Wasser aufgelöst und mit einem Überschuss einer wässerigen Hydroxylaminchlorhydratlösung und der nötigen Menge Natriumcarbonat versetzt. Die Lösung blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Der hierbei entstandene weisse Niederschlag wurde auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Aus Benzol krystallisiert die stickstoffhaltige Substanz in kleinen warzenförmigen weissen Gebilden, die bei 150° (uncorr.) unter Aufbrausen schmelzen.

Verbrennung.

0,2445 g Substanz:

0,5078 g CO_2 = 0,1385 g C = 56,65 %

und

0,1324 g H_2O = 0,0147 g H = 6,01 %

für $C_{12}H_{15}O_5N$.

Berechnet	Gefunden
C = 56,92 %	56,65 %
H = 5,93 %	6,01 %

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	(S) = 0,4250 g
Volumen	(V) = 20,2 ccm

Barometerstand (b) = 732 mm
Temperatur (t) = 12°
Tension des Wasserdampfes (f) = 10,457

Hieraus berechnet sich nach der Formel

$$N \text{ in Proc.} = \frac{100}{S} \cdot \frac{V\,(b - f)}{760\,(1 + 0{,}00367 \,.\, t)} \cdot 0{,}0012562$$
$$= 5{,}44 \text{ für } C_{12}\,H_{15}\,O_5\,N.$$

Berechnet	Gefunden
5,53% N	5,44%

o-a-m-Diäthoxybenzonitril.

Die Oximsäure zersetzt sich schon beim Aufbewahren langsam, sehr schnell aber beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Hierbei entsteht nach folgender Formel

$$C_6H_3\,(O\,C_2H_5)_2\,CNOH\,COOH =$$
$$H_2O + CO_2 + C_6H_3\,(O\,C_2H_5)_2\,CN$$

das Nitril der o-a-m-Diäthoxybenzoësäure.

Die Oximsäure wurde in einem Schwefelsäurebad so lange auf 150° erhitzt, als eine Entwicklung von Kohlensäure und Wasser stattfand. Der vollkommen farblose Inhalt des Kolbens erstarrte nach einiger Zeit. Aus Benzol krystallisiert das Nitril in ziemlich grossen farblosen Würfeln. Es schmilzt bei 50° (uncorr.) und hat einen eigentümlichen, intensiven Geruch.

Stickstoffbestimmung.

Angewandte Substanz	(S) = 0,2364 g
Volumen	(V) = 16,5 ccm
Barometerstand	(b) = 742 mm
Temperatur	(t) = 25 °
Tension des Wasserdampfes	(f) = 23,5

Hieraus berechnet sich nach der Formel

$$N \text{ in Proc.} = \frac{100}{S} \cdot \frac{V\,(b - f)}{760\,(1 + 0{,}00367 \,.\, t)} \cdot 0{,}0012562$$

$$= 7{,}59 \text{ für } C_{11}\,H_3\,O_2\,N$$

Berechnet	Gefunden
7,33% N	7,59%

Über die Anwendung der Friedel-Craftsschen Synthese auf Phenole.

Die Friedel-Craftssche Synthese gilt bekanntlich für nicht anwendbar, wenn die zu kondensierenden Körper freies Hydroxyl enthalten, weil das Aluminiumchlorid auf diese Gruppe direkt einwirkt[21]). Die Reaktion verläuft so, dass ein Chloratom des Aluminiumchlorides mit dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe Chlorwasserstoff bildet, während die freigewordenen Valenzen des Sauerstoffs und des Aluminiumchloridrestes sich gegenseitig binden[22]). Es entsteht z. B. beim Phenol folgende Verbindung

$$C_6 H_5 O — Al_2 Cl_5.$$

Die Synthese des Acetovanillons aus Guajacol und Eisessig[23]) ist wohl der bekannteste Fall, in welchem Aluminiumchlorid verwendet worden ist, um ein Kernwasserstoffatom eines Phenols durch eine Seitenkette zu substituieren.

Das Gelingen dieser Kondensation scheint der Meinung, dass die Friedel-Craftssche Synthese überhaupt nicht auf freie Phenole anwendbar ist, zu widersprechen. Es ist jedoch zweifelhaft, ob das noch dazu in geringer Menge entstandene Acetovanillon durch das Aluminiumchlorid oder durch das Chlorzink gebildet worden ist, da ein Gemisch der beiden Metallchloride benutzt wurde,

so dass es auch unbestimmt ist, ob diese Kondensation überhaupt eine Friedel-Craftssche Synthese genannt werden darf. Perrier[24]) giebt an, dass beim Erhitzen von Benzoylchlorid, β-Naphtol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff ein Benzoyl-β-Naphtol gebildet wird. Es bildet sich bei dieser Reaktion jedenfalls zunächst der Benzoylester des Naphtols und dann erst das Phenylketon des Esters und durch dessen Verseifung das β-Naphtol-Phenylketon.

Um mittelst Aluminiumchlorid zu den gewünschten Phenolderivaten zu gelangen, hat man sich bis jetzt so geholfen, dass man von einem Phenolalkyläther oder einem Säureester[25]) des Phenols ausging und das entstandene Produkt nach der Kondensation einer Verseifung unterwarf. Die Säureester sind jedoch in den meisten Fällen nicht anwendbar[26]).

Bei dieser Darstellungsmethode hatte man häufig mit grossen Schwierigkeiten zu kämpfen. Die Phenoläther oder die schon entstandenen Produkte werden sehr oft schon bei der Kondensation selbst verseift. Das hierbei gebildete Chloralkyl giebt dann Veranlassung zu der Bildung von unangenehmen Nebenprodukten, welche die Reindarstellung erschweren und die Ausbeute vermindern. Für die Verseifung von Phenolätherketonen ist Jodwasserstoff gewöhnlich nicht anwendbar, da eine gleichzeitige Reduktion der Carbonylgruppe bei der Verwendung dieses Verseifungsmittels stattfindet. Erst als Gattermann und Hartmann[27]) die Brauchbarkeit des Aluminiumchlorides als Verseifungsmittel auffanden, gelangte die Methode, nach der man Phenolketone darstellen kann, zu einer ausgedehnteren Anwendbarkeit.

Der Grund für das Misslingen der Friedel-Craftsschen Synthese bei Phenolen schien mir hauptsächlich darin zu liegen, dass die Phenolaluminiumverbindungen

in Schwefelkohlenstoff oder Petroläther unlöslich oder sehr schwer löslich sind, so dass z. B. bei der Darstellung von Phenolketonen keine Reaktion mit dem Säurechlorid stattfinden kann.

Bei einigen Versuchen, die ich angestellt hatte, um zu ermitteln, auf welche Weise die verseifende Wirkung des Aluminiumchlorides bei der Ketonisierung von Phenolalkyläthern am besten zu verhindern sei, war beobachtet worden, dass bei der Anwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel die entstehenden Aluminiumdoppelverbindungen gelöst bleiben[28]).

Es lag daher der Gedanke nahe, dass Nitrobenzol vielleicht auch für die direkte Darstellung von Phenolketonen nach Friedel und Crafts das richtige Lösungsmittel sei.

Um die Brauchbarkeit des Nitrobenzols für diesen Zweck zu erproben, versuchte ich zunächst zu einem möglichst genau bekannten Phenolketon zu gelangen. Das von Nencki und Schmidt mittelst Chlorzink und Eisessig dargestellte Resacetophenon[29]) schien mir für diesen Zweck am geeignetsten zu sein.

Darstellung von Resacetophenon aus Resorcin mittelst Aluminiumchlorid und Acetylchlorid in Nitrobenzollösung.

Es wurden 5 g Resorcin in reinem Nitrobenzol aufgelöst. In die kalte, mit der doppelten Menge des berechneten Acetylchlorides versetzte Lösung wurden 15 g gepulvertes Aluminiumchlorid langsam eingetragen; hierbei fand eine lebhafte Salzsäureentwicklung und Erwärmung statt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde das dickflüssige braune Produkt langsam durch Eingiessen in kaltes Wasser zersetzt.

Da Nitrobenzol im Gegensatz zu Resacetophenon

mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, war eine bequeme Trennungsmethode gegeben. Aus dem vom Nitrobenzol befreiten Inhalt des Destillationskolbens schieden sich beim Abkühlen fast weisse Krystalle in reichlicher Menge ab. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhielt man weisse Nadeln, die den Schmelzpunkt 142° zeigten. Die Substanz löste sich leicht in Alkalilösung und wurde durch Säure unverändert gefällt. Die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. Obgleich diese Eigenschaften keinen Zweifel mehr übrig liessen, dass die Substanz mit dem Resacetophenon identisch sei, wurde der Vorsicht wegen noch ein Oxim dargestellt. Durch den Schmelzpunkt 202°[30]) konnte ebenfalls der Identitätsbeweis geliefert werden.

Da das Resacetophenon fast rein und in sehr guter Ausbeute entstanden war, hatte sich die Vermutung bestätigt, dass für die Darstellung dieses Phenolketons mittelst Aluminiumchlorid Nitrobenzol das richtige Lösungsmittel sei.

Um zu prüfen, ob dieses neue Verfahren allgemein anwendbar sei, habe ich eine Reihe teils bekannter, teils unbekannter Phenolketone dargestellt. Die Versuche sind im Folgenden beschrieben.

Hydrochinon-Methylketon.

Sowohl bei diesem als auch bei allen anderen hier beschriebenen Versuchen kam für 1 g Phenol 10 ccm Nitrobenzol, 3 g Chloraluminium und ein Überschuss der berechneten Menge des Säurechlorids in Anwendung.

Das bereits bekannte und im ersten Abschnitt dieser Arbeit beschriebene Keton[31]) kann nach der neuen Methode dargestellt werden. Es ist notwendig, die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören

der Salzsäureentwicklung zu unterstützen. In der Kälte gelingt die Synthese nicht.

Das mit Wasser zersetzte Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgeschüttelt. Durch verdünnte Natronlauge wird das Keton der ätherischen Lösung entzogen und aus der abgeschiedenen alkalischen Lösung durch Säure gefällt. Die Ausbeute ist eine sehr gute.

p-Oxyacetophenon.

Dieses Oxyketon entsteht nach der neuen Methode ebenfalls nur in der Wärme. Bei seiner Darstellung bilden sich geringe Mengen von Phenyläther als Nebenprodukt. Der Phenyläther bleibt beim Ausschütteln der ätherischen Lösung des zersetzten Reaktionsproduktes mit verdünnter Natronlauge im Äther, während das Keton sich in der Natronlauge auflöst. Als hellbraunes Öl, das allmählich erstarrt, scheidet sich das Keton beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure aus. Durch Extrahieren des Rohproduktes mit Petroläther im Schwartzschen Extraktionsapparat gelingt die Reindarstellung des Ketons sehr leicht. Sein Schmelzpunkt 107° und die übrigen Eigenschaften stimmen mit den von Klingel[32]) angegebenen ohne Ausnahme überein.

Acetovanillon.

Aus Guajakol entsteht das Acetovanillon nach dem beschriebenen Verfahren bei gewöhnlicher Temperatur in sehr guter Ausbeute. Die Abscheidung des Ketons weicht von der der übrigen Phenolketone nicht ab.

Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt es, wie Tiemann und Otto[33]) angeben, bei 115°. Ein Verseifungsprodukt, also ein Brenzcatechin-Methylketon, war nebenher nicht entstanden.

m-Nitro-p-oxyacetophenon.

Stockhausen und Gattermann[34]) erhielten das m-Nitro-p-oxyacetophenon als Nebenprodukt bei der Darstellung des m-Nitro-p-methoxyacetophenons. Beide Ketone waren nur in geringer Menge entstanden. In Nitrobenzollösung dagegen bildet sich das Oxyketon aus o-Nitrophenol und Acetylchlorid mittelst Chloraluminium in sehr guter Ausbeute. Eine Probe des Reaktionsproduktes hinterliess nach dem Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf das Keton als hellgelbe wässerige Lösung zurück, aus der es sich beim Erkalten in feinen hellgelben Nadeln abschied. Es wurde deshalb das ganze Reaktionsgemisch durch diese Destillation von Nitrobenzol getrennt. Das auf dem Filter gesammelte Keton wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Die von Stockhausen und Gattermann[34]) über die Eigenschaften des Ketons gemachten Angaben stimmen mit den Eigenschaften des von mir dargestellten Körpers ganz überein.

Die Synthese ist besonders deshalb interessant, weil sie trotz der Anwesenheit einer Hydroxyl- und einer Nitrogruppe gelingt. Beide Gruppen sollten, wie man bis jetzt annahm, das Zustandekommen der Friedel-Craftsschen Reaktion verhindern[21]).

Ausser den schon beschriebenen Phenolketonen habe ich noch eine ganze Anzahl anderer in Nitrobenzol- und auch in Nitrotoluollösung dargestellt.

Die genaue Untersuchung der einzelnen Körper gehört jedoch nicht in das Gebiet dieser Arbeit. Es sollen deshalb nur noch folgende Ketone, die sich ohne besondere Schwierigkeiten darstellen liessen, genannt werden:

Thymol-Methylketon, o-Kresol-Methylketon, o-Chlorphenol-Methylketon, Brenzcatechin-Methylketon und α-Naphtol-Methylketon.

Aus diesen Versuchen geht die Brauchbarkeit der neuen Methode für die Darstellung von Phenolketonen deutlich hervor, und man darf wohl, ohne fehlzugehen, annehmen, dass die Einführung anderer Seitenketten in Phenole mittelst Chloraluminium ebenfalls gelingt, wenn für die Synthese Nitrobenzol oder seine flüssigen Homologen als Lösungs- und Verdünnungsmittel benutzt werden.

Aus Mangel an Zeit war es nicht möglich, die in dem genannten Sinne schon angefangenen Versuche zu vollenden, sie müssen deshalb an anderer Stelle beschrieben werden.

Da die neue Methode auch technisch verwertbar zu sein scheint, ist sie unter Patentschutz gestellt worden[35]).

Rückblick.

Die wichtigsten Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz zusammengefasst folgende:

1. Das von Nencki und Schmidt mittelst Chlorzink und Eisessig aus Hydrochinon dargestellte Chinacetophenon ist identisch mit dem aus Hydrochinonalkyläthern durch Chloraluminium und Acetylchlorid unter gleichzeitiger Verseifung sich bildenden o-a-m-Dioxyacetophenon.

2. Bei der Verätherung von o-a-m-Dioxyacetophenon mit Bromäthyl und Kalihydrat und bei der gleichzeitig mit der Ketonisierung stattfindenden Verseifung des Hydrochinondiäthyläthers entsteht dasselbe o-Oxy-a-m-äthoxyacetophenon, welches sich durch nachherige Verseifung des fertig gebildeten o-a-m-Diäthoxyacetophenons darstellen lässt.

3. Durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor wird das o-a-m-Diäthoxyacetophenon verseift, ehe seine Carbonylgruppe reduciert wird.

4. Die Entätherung der Phenolätherketone bei ihrer Darstellung mittelst Chloraluminium wird am besten durch Abschluss des Lichtes und durch Verwendung von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel verhindert.

5. Die Lösung von Chloraluminium in Äther ist für die Darstellung von fettaromatischen Ketonen verwendbar.

6. Die in dieser Arbeit beschriebenen Ketone bilden wie es die Claussche Theorie der Oxime verlangt, nur je ein Oxim.

7. o-a-m-Dioxyacetophenon und o-Oxy-a-m-Äthoxyacetophenon, sowie deren Acetylester können durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer und in essigsaurer Lösung nicht in aromatische Säuren übergeführt werden.

Die Dialkyläther des Hydrochinonmethylketons werden hingegen durch Kaliumpermanganat-Kali glatt zu den entsprechenden α-Ketonsäuren oxydiert. Aus diesen Ketonsäuren bilden sich durch Weiteroxydation mit Kaliumpermanganat-Kali keine aromatischen Säuren.

In Orthostellung zum Acetylrest befindliche Hydroxylgruppen scheinen also die Oxydierbarkeit dieser fettaromatischen Ketone zu α-Ketonsäuren unmöglich zu machen, während die in derselben Stellung befindlichen Alkoxygruppen diese Oxydation begünstigen und die α-Ketonsäuren gegen die Oxydation mit Kaliumpermanganat so beständig machen, dass eine Überführung der Ketonsäuren durch dieses Oxydationsmittel in aromatische Carbonsäuren nicht gelingt.

8. Die direkte Darstellung von Phenolketonen aus Phenolen und Acetylchlorid mit Chloraluminium als Kondensationsmittel gelingt, wenn als Lösungsmittel und Verdünnungsmittel Nitrobenzol oder seine flüssigen Homologen verwendet werden. Es lassen sich auf diese Weise sogar Nitro- und Halogen-Phenole ketonisieren.

In p-Stellung zur Hydroxylgruppe substituierte Phenole scheinen nur in der Wärme zu reagieren.

Die vorliegenden Arbeiten wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B. begonnen und im Universitätslaboratorium zu Rostock i. M. beendigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus sowie Herrn Prof. Dr. Michaëlis, für das mir im reichlichsten Maasse bewiesene Wohlwollen und für das Interesse, welches sie dieser Arbeit entgegenbrachten, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Rostock i. M., im September 1897.

Richard Behn.

Litteraturnachweis.

1. B. B. 18. 1856.
2. Journ. f. pr. Chem. (2) 41. 397.
3. Wiener Monatshefte 11. 246.
4. Journ. f. pr. Chem. (2) 44. 80.
5. Journ. f. pr. Chem. (2) 23. 546.
6. Annalen 200. 252.
7. Annalen 207. 252.
8. Elbs: Synthese d. Kohlenstoffverbindungen, Band II.
9. B. B. 25. 3531.
10. B. B. 25. 3523.
11. Häfelin: Freib. Dissertation 1896.
12. Journ. f. pr. Chem. (2) 47. 139.
13. Journ. f. pr. Chem. (2) 50. 574.
14. Van 't Hoff: Stereochemie d. Stickstffverb. 127.
15. Wiener Monatshefte 1894. S. 239.
16. Wiener Monatshefte 1895.
17. Journ. f. pr. Chem. (2) 23. 147.
18. Compt. rend. T. 122. 1063.
19. B. B. 13. 2419.
20. B. B. 14. 1993.
21. Lassar-Cohn: Arbeitsmethoden S. 285. II. Auflage.
22. Claus u. Merklin B. B.
23. B. B. 24. 2869.
24. Compt. rend. T. CXVI p. 1140.
25. B. B. 12. 661.
26. Compt. rend. T. CXXI p. 1063.
27. B. B. 25. 3531.
28. Siehe S. 28. p. 10.
29. Journ. f. pr. Chem. (2) 23. 127.
30. Journ. f. pr. Chem. (2) 53. 42.
31. Siehe S. 13. p. 30.
32. B. B. 18. 2699
33. B. B. 24. 2869.
34. B. B. 25. 3524.
35. D. R. P. No. 95 901. 19. Mai 1897.